

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2002 年 8 月 22 日 (22.08.2002)

PCT

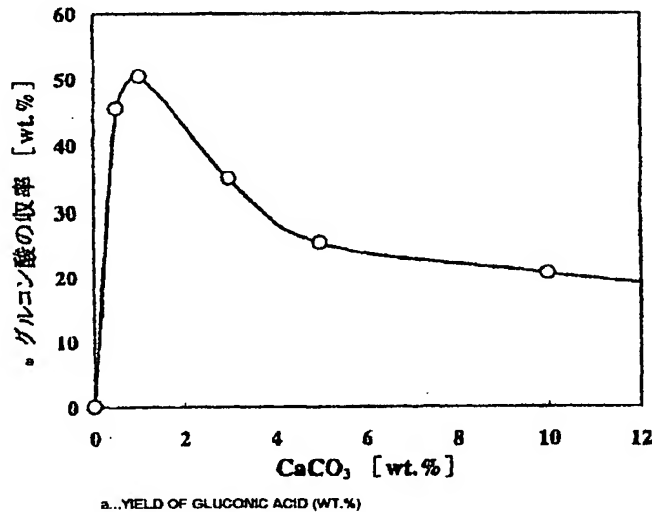
(10) 国際公開番号
WO 02/064274 A1

- (51) 国際特許分類⁷: B09B 3/00 (74) 代理人: 北谷 寿一 (KITATANI, Toshikazu); 〒541-0053 大阪府 大阪市 中央区本町三丁目 2 番 1 5 号 Osaka (JP).
- (21) 国際出願番号: PCT/JP02/01339
- (22) 国際出願日: 2002 年 2 月 15 日 (15.02.2002)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願2001-86405 2001 年 2 月 16 日 (16.02.2001) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 株式会社アイテック (ITECCO., LTD.) [JP/JP]; 〒542-0081 大阪府 大阪市 中央区南船場 1 丁目 3 番 5 号 Osaka (JP).
- (71) 出願人 および
- (72) 発明者: 三島 健司 (MISHIMA, Kenji) [JP/JP]; 〒814-0121 福岡県 福岡市 城南区神松寺 3 丁目 1 8 番 1 6 号 Fukuoka (JP).
- (81) 指定国 (国内): AE, AG, AL, AU, BA, BB, BG, BR, BZ, CA, CN, CO, CR, CU, CZ, DM, DZ, EC, EE, GD, GE, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KP, KR, LC, LK, LR, LT, LV, MA, MG, MK, MN, MX, NO, NZ, OM, PH, PL, RO, SG, SI, SK, TN, TT, UA, US, UZ, VN, YU, ZA.
- (84) 指定国 (広域): ARIPO 特許 (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア特許 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), OAPI 特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告書

[続葉有]

(54) Title: METHOD OF RECOVERING GARBAGE AND WASTE MATERIALS INTO RESOURCES

(54) 発明の名称: 生ゴミ及び廃材の資源化方法



Document 11.)
(wo 02/064274 A1)

(57) Abstract: A method of producing organic acids such as gluconic acid from wastes such as garbage and waste materials at a high selectivity, a high speed and a high yield to thereby efficiently utilize the wastes as resources. In producing organic acids such as gluconic acid from wastes such as garbage and waste materials, an inorganic salt such as calcium carbonate or magnesium carbonate is added to carry out a hydrothermal reaction. Thus, cellulose and glucose contained in the starting materials are selectively decomposed at a high speed and a high yield to thereby give organic acids such as gluconic acid. These organic acids thus produced are used as materials for biodegradable polymers.

[続葉有]

WO 02/064274 A1



2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(57) 要約:

生ごみや廃材などの廃棄物から、高選択率かつ高速、高収率でグルコン酸等の有機酸を製造し、廃棄物を資源として有効利用する方法に関するものであり、生ごみや廃材などの廃棄物からグルコン酸等の有機酸を製造する際に、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウムなどの無機塩を添加して、水熱反応を行うことにより、減量中に含まれるセルロース、グルコースを選択的に高速かつ高収率で分解し、グルコン酸等の有機酸を製造する。この製造された有機酸を、生分解性高分子の原料として使用する。

- 1 -

明 細 書

生ゴミ及び廃材の資源化方法

技術分野

- 5 この発明は、水熱反応(高温高圧の水の存在のもとに行われる物質の合成及び結晶育成方法)を用いて、家庭、食品産業、農業畜産から排出される生ゴミ、廃材、紙くず、古紙、繊維化学製品等のセルロース又はグルコースを含む廃棄物からグルコン酸等の有機物を製造する生ゴミ及び廃材の資源化方法及び、それにより製造された有機物の使用方法に関する。

10

従来の技術

- 現在、家庭、食品産業、農業畜産から排出される生ゴミ、でんぷん、糖類、木材などの廃材、紙くず、古紙、繊維、化学繊維等の廃棄物は、主として、焼却、埋め立て処理が行われている。しかしながら、焼却処理を行うと大型の設備が必要
- 15 で、更にはダイオキシンなどの環境汚染物質や悪臭が発生するという問題があり、生ゴミの埋め立て処理を行うには埋め立て地不足の問題がある。また、場合によっては、そのまま廃棄せず、コンポストとしてリサイクルする方法も提案されているが、生ゴミを堆肥としてリサイクルする方法は、処理に時間がかかり、堆肥の需要と処理すべき生ゴミ量のアンバランスのために、資源の再資源化の観点からみると有効な解決策にはなっていない。
- 20

一方、グルコン酸などの有機酸は化学、食品業界において、様々な有用物質の原料として多くの需要をもち、特に自然環境中で分解される生分解性プラスチックの原料として利用できるのもので、その生産コストの低減が切望されている。

- グルコースからのグルコン酸の工業的製造は、従来、発酵法により行われているが、発酵法は、発酵に約12時間要し、生産性が劣るので、触媒存在下に酸素
- 25

で酸化して、短時間に製造する方法が種々提案されている。しかし、この方法の大部分は、例えば、特開昭 5 5 - 7 2 3 0 号、特開昭 6 2 - 2 2 8 0 9 3 号、特開平 2 - 7 2 1 3 7 号、特公平 3 - 7 6 2 9 9 号、特公平 4 - 1 9 9 8 5 号の各公報に見られるごとく貴金属触媒存在下に酸素または酸素含有ガスでアルカリ水溶液のグルコースを酸化する方法で、4 時間前後でグルコン酸を製造できる。

触媒を用いずに、グルコースよりグルコン酸を能率よく製造できる方法も報告されている。この方法では、酵素酸化触媒、グルコースオキシダーゼとカタラーゼとをグルコース水溶液中に添加して、酸素または酸素含有ガスを供給しながら前者によりグルコースのアルデヒド基をカルボキシル基に酸化し、その酸化の際に副生する過酸化水素を公社で分解して、前者が参加されるのを防止し、前者の活性化を維持することにより、酵素反応でグルコン酸を製造している。

これらの方法では、酵素を水溶液中に直接添加して分散させた場合、グルコン酸との分離が発酵法の場合のように煩雑で、また、カタラーゼでは複製する過酸化水素によって失活し、その分解が不十分なため、反応の経過とともに過酸化水素濃度が次第に高くなって、グルコースオキシダーゼを失活させるという問題があった。

以上のように、従来のグルコースからのグルコン酸の製造は、微生物発光、電気化学的、化学的および酵素的(酵素的システムはそれらの供給源である微生物(群)から分離して用いられている)システムのいずれかとして幅広く分類され得るプロセスを用いて実施されうる。これらの方法の中で、微生物発酵が恐らく最も広く用いられてきているにもかかわらず、微生物発酵は、反応に時間がかかり、また用いられる発酵微生物にとって必要な処理条件に関連する欠点を含む多くの欠点を有しており、その商業的応用性が制限されてきた。

また、生ごみを原料として、乳酸やコハク酸などの有機酸を製造しようとする試みに、特開平 1 0 - 1 7 4 5 9 2 に示されるような有機酸の製造方法、特開平

11-285397に示されるような有機廃棄物を原料とする乳酸の製造方法、
特開2000-319419に示されるような生ごみ処理方法に見られるような
菌体発酵を待ちいた資源方法があるが、これらの方法でも、製造に時間がかかり、
また大量に処理しようとする処理タンクが巨大になりすぎるために、廃棄物の
5 資源化技術として工業化するには、問題があった。

一方、湿式法の有機物の処理技術として、湿式酸化法や超臨界水分解法、超臨
界水酸化法などがあり、残渣の無害化技術として、水熱固化法などがある。これ
らの方法では、例えば、特開平10-008065に示されるような難破碎性廃
棄物の水熱連続油化装置、特開平08-332479に示されるような有機塩素
10 廃棄物の分解方法、特開平06-299169に示されるようなプラスチックの
ガス化などが開示されているが、水熱反応を用いて、生ごみなどの廃棄物から有
機酸を製造したという報告はなされていない。

また、わら、茎、さとうきびの絞りかすを石灰で処理して、牛のいに棲む微生物
を混ぜて無酸素で発酵させ酢酸、プロピオン酸、酪酸など揮発性脂肪酸のカル
シウム塩を製造し、化学製品の原料として用いる試みも行われている
15 (Chang, V. S., Burr, B. and Holtzapple, M. T., Apply. Biochem. Biotech., 63-5, 3-
19, (1997))が、これらの方法では、無酸素状態にすることが困難であり、さら
に、目的物質以外の副生成物が大量に製造されるため、選択率に問題があり、工
業化しようとする分離生成にコストがかかるという欠点がある。

20 本発明は上記に鑑み、生ごみや廃材などの廃棄物から選択的に、高速かつ高収
率でグルコン酸などの有機酸を製造し、かつ製造したグルコン酸等の有機酸の有
効利用技術を提供することを目的とするものであり、下記の構成からなることを
特徴とするものである。

発明の開示

25 すなわち、本発明では、生ごみや廃材などの廃棄物から、グルコン酸等の有機

- 4 -

物を製造する方法において、炭酸カルシウムなどの無機塩を添加して、水熱反応を行うことにより、原料中に含まれるセルロース、グルコースを選択的に高速かつ高収率で分解し、グルコン酸等の有機酸を製造する方法を提案している。

また、本発明の要旨は、上記方法において、高温、高圧の水に、塩酸などの酸
5 や二酸化炭素などの添加剤を添加することにより、より高収率でグルコン酸の製造を行うところにもある。

本発明に使用する添加剤としては、特に限定されず、例えば、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、炭酸バリウム、炭酸ナトリウム、酢酸カルシウム、酢酸ナトリウムなどの無機塩を発生する物質を用いることができる。

10 また本発明に使用する水や二酸化炭素などの高圧流体、超臨界流体、高圧ガス、液体ならびにそれらと他の溶媒、ガスなどの化学種としてはジメチルフォルムアミドやテトラヒドラフランとは異なり、環境への心配がない。

本発明に使用する原料としては、特に限定されずセルロース、グルコースの基本骨格を含有する廃棄物を挙げることができる。このようなものとして、例えば、
15 家庭、食品産業、農業畜産から排出される生ごみ、廃材、紙くず、古紙、繊維、化学製品等のセルロースまたはグルコースを含む廃棄物のうち少なくとも1種以上を含む物質を上げることができる。

本発明の技術的特徴は、高温、高圧の水の高い分解性を利用する際、炭酸カルシウムなどの無機塩を添加する点にあり、これにより、従来、グルコン酸等の有機酸が製造されると考えられていなかった生ごみなどの廃棄物からグルコン酸等の有機酸を選択的に高速かつ高収率で製造できることである。
20

本発明において、水熱分解を行う場合の温度は、373 Kから523.15 K、特に478.15 Kないし483.15 Kが、グルコン酸のみを効率的に製造できる点においてこのましい。

25 図面の簡単な説明

図 1 は本発明により得られるグルコン酸の収率と炭酸カルシウムの添加量の関係を示す図であり、図 2 は本発明で得られるグルコン酸の収率と二酸化炭素の添加量の関係を示す図である。

発明を実施するための最良の形態

5 実施例 1

攪拌子を入れた反応容器にセルロース含有物の乾燥試料を 0.5 g、添加剤として炭酸カルシウムを入れ、その後注射器にて蒸留水を約 3.0 g 入れた。

反応容器内を窒素置換後、反応容器をよく振り、実験試料に水をよく混ぜ、反応容器を予熱用塩浴(低温塩浴)にいった後、温度が安定するまで振った。1 分経過後、即座に反应用塩浴(高温塩浴)に入れ、反応を開始させた。なお、この際も、
10 反応容器を振り続けた。反応時間になったら取出し、すぐに水浴に入れ急冷し、反応を停止させた。反応容器内部の 300.15 K に下がったら、反応が終了したものとみなして反応容器を水浴から取り出した。

ビーカーを反応容器の下に準備して、反応容器をはずし、内容物をビーカーに移しかえた。この際、反応容器上層部に吹き上げている反応物を回収するため、
15 置換用のバルブから蒸留水を流し込み、回収した。反応容器内に残っている固体はミクロスパーテルを用いてビーカーの中に回収し、蒸留水で洗浄した。吸引瓶中の液体をロータリーエバポレータにセットした平底フラスコ内に流し込み、アスピレー他で減圧しながら、333.15 K にセットした恒温水槽の中で反応液中の水を飛ばした。その後平底フラスコの外側はアセトンをかけて湿らせた紙で
20 ふき、乾燥させた後、サンプル管に採取した。

分解生成物を、高速液体クロマトグラフィーを用いて定量分析した。その結果は、転化率(%) : 100、グルコン酸収率(%) : 90、副生成物収率(%) : 10 であつた。

25 炭酸カルシウムなどの無機塩を含む水熱反応を用いて、グルコン酸を選択的に

製造できることが示された。グルコン酸以外にも、リンゴ酸やピルビン酸などの有機酸の生成も確認できた。また、反応条件を制御することにより、生成させる物質の種類、濃度を調整することができた。

実施例 2

- 5 実施例 1 と同様の方法で、添加剤として炭酸カルシウムを用いて実験を行った。図 1 に炭酸カルシウムの添加効果を示す。

炭酸カルシウムの添加量制御により、グルコン酸の収率が制御できることが示された。図 1 からわかるように、無機塩の最適添加量は 1 wt% である。

実施例 3

- 10 実施例と同様の方法で、二酸化炭素を導入して水熱反応を行った。なお、添加剤として炭酸カルシウムを用いた。図 2 に二酸化炭素の添加効果を示す。

背酸化炭素を添加することにより、グルコン酸の収率が增加することが示された。これにより、二酸化炭素を導入したほうが、より効率よくグルコン酸を製造できることがわかる。

15 実施例 4

実施例 1 と同様の方法で、塩酸等の酸を導入して水熱反応を行った結果、塩酸を添加することにより、グルコン酸を製造できることが確認できた。これにより、酸を導入したほうが、より効率よくグルコン酸を製造できることがわかる。

実施例 5

- 20 本発明で合成したグルコン酸を原料とする、ポリグルコン酸、ポリグルコノラクトン等の製造を行った。製造した物質は、茶褐色の固体となり、ポリグルコン酸、ポリグルコノラクトンの生成が確認できた。

- 本発明によれば、家庭、食品産業、農業畜産から排出される生ごみ、廃材、紙くず、古紙、繊維、化学製品等のセルロース又はグルコースを含む資源から選択的に高速かつ高収率でグルコン酸等の有機酸を製造することができる。また、製
- 25

- 7 -

造した有機酸から生分解性プラスチックなどを製造することができる。さらに、製造した有機酸は、洗浄剤、錆びとり剤、セメント助剤、歯磨組成物、現像剤組成物、食品添加物、食品保存料、口腔洗浄剤の原料に使用することができる。

5

10

15

20

25

請 求 の 範 囲

1. 家庭、食品産業、農業畜産から排出される生ごみ、廃材、紙くず、古紙、繊維、化学製品等のセルロース又は、グルコースを含む資源に、無機塩を添加して、水熱反応により原料中に含まれるセルロース、グルコースを選択的に分解し、グルコン酸、ピルビン酸リンゴ酸等の有機酸を製造することを特徴とする生ごみ及び廃材の資源化方法。
2. 添加剤が、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、炭酸バリウム、炭酸ナトリウム、酢酸カルシウム、酢酸ナトリウム等の無機塩よりなる群から選択された少なくとも1種である請求項1に記載した生ごみ及び廃材の資源化方法。
3. 塩酸等の酸を持つ化合物または二酸化炭素を添加することにより、有機酸の収率を増大する請求項1に記載した生ごみ及び廃材の資源化方法。
4. 添加剤が酢酸、塩酸、硫酸等の酸を持つ化合物より群から選択された少なくとも一種である請求項3に記載した生ごみ及び廃材の資源化方法。
5. 請求項1に記載の方法で製造した有機酸を、生分解性プラスチック材料、洗浄剤、錆びとり剤、セメント助剤、歯磨組成物、現像剤組成物、食品添加物、食品保存料、口腔洗浄剤などに用いる有機酸の使用方法。

図 1.

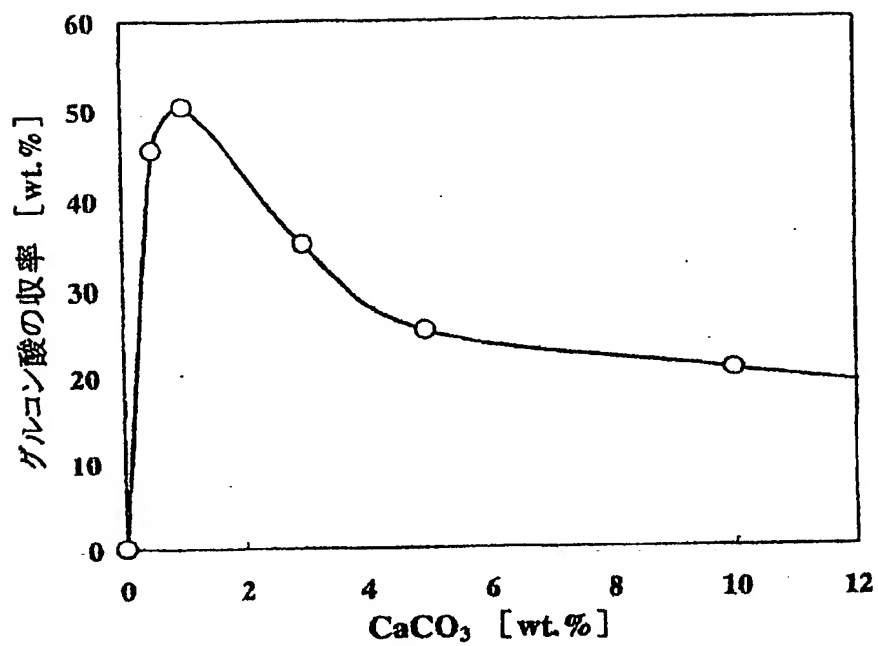
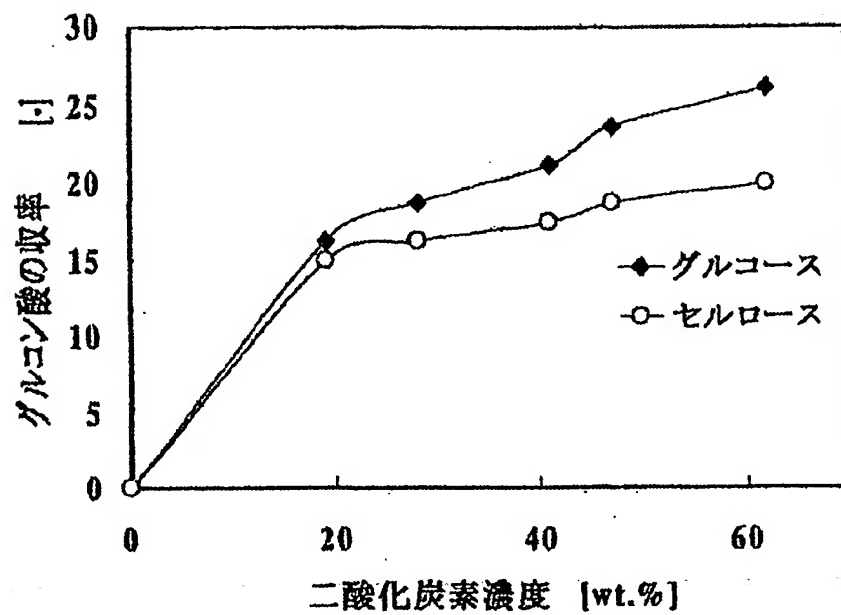


図 2



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP02/01339

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ B09B3/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ B09B3/00, C07C59/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2001-9410 A (Ishikawajima-Harima Heavy Industries Co., Ltd.), 16 January, 2001 (16.01.01); Claims 1 to 3; Par. Nos. [0001], [0017] to [0026] (Family: none)	1-5
X	JP 10-17877 A (Ube Industries, Ltd.), 20 January, 1998 (20.01.98), Claims 1 to 4; Par. Nos. [0001], [0014], [0016], [0020] to [0022] (Family: none)	1-5

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "I" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
- "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
14 May, 2002 (14.05.02)Date of mailing of the international search report
28 May, 2002 (28.05.02)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))		
Int. Cl ⁷ B09B3/00		
B. 調査を行った分野		
調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))		
Int. Cl ⁷ B09B3/00、C07C59/00		
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの		
国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)		
C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP 2001-9410 A (石川島播磨重工業株式会社) 2001.01.16、請求項1-3、段落0001、段落0017-0026 (ファミリーなし)	1-5
X	JP 10-17877 A (宇部興産株式会社) 1998.01.20、請求項1-4、段落0001、段落0014、段落0016、段落0020-0022 (ファミリーなし)	1-5
<input type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。		
* 引用文献のカテゴリー 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す) 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願 の日の後に公表された文献 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」 同一パテントファミリー文献		
国際調査を完了した日	国際調査報告の発送日	
14.05.02	28.05.02	
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/JP) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官 (権限のある職員) 中野 孝一	4D 9153
	電話番号 03-3581-1101 内線 3421	